

ІЗОВАЛЕНТНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ РЗЕ У П'ЯТИШАРОВІЙ ПЕРОВСКІТОПОДІБНІЙ СТРУКТУРІ $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$

Методами рентгенографії (рентгенофазовий аналіз, аналіз залежностей $(a, b, c, V_{\text{ел. ком.}}) = f(\text{складу})$) визначено умови ізо-валентного заміщення атомів РЗЕ в шаруватій перовскітоподібній структурі (ШПС) $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ за типом $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Ln}' = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$). Показано, що "дорощування" перовскітом SrTiO_3 п'ятого шару октаедрів TiO_6 у перовскітоподібних блоках $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) зменшує стабільність ШПС.

By methods of roentgenography (X-ray phase analysis, analysis of dependences $(a, b, c, V_{\text{el. com.}}) = f(\text{composition})$) the conditions of isovalent substitution of atoms REE in layer perovskite-like structure (LPS) $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ on a type $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Ln}' = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$) were determined. It is shown, that the "growing" of the fifth layer of octahedrons TiO_6 by perovskite SrTiO_3 in perovskite-like blocks $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) reduces the stability of LPS.

Вступ. Наявність комплексу цінних електрофізичних і оптичних властивостей у сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) дає підстави вважати їх одним з найперспективніших класів оксидних матеріалів і викликає підвищений інтерес до досліджень фазових рівноваг у системах за участю цих сполук [8].

Найменш дослідженими представниками сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ є багатошарові товстоблочні ($n \geq 5$) члени цього гомологічного ряду. Зокрема, нечисленність відомих п'ятишарових ($n = 5$) сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ із ШПС ($\text{A}''\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}'' = \text{Ca, Sr, Pb, Cd, Ln} = \text{La, Pr, Nd}$), $\text{NaA}''\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}'' = \text{Ca, Sr}$), $\text{A}''_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($\text{A}'' = \text{Ca, Sr}$), $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}''\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, B}'' = \text{Fe, Ga, Cr, Al}$)) [1–4; 7–11] не дає змоги повною мірою проаналізувати взаємозв'язок між їх складом, властивостями та будовою і вирішувати питання пошуку нових п'ятишарових представників цієї групи сполук та покращення фізичних характеристик вже відомих $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$.

Ізоморфні заміщення атомів із близькими іонними радіусами, поляризаційними властивостями, потенціалами іонізації тощо дають змогу суттєво збільшити число представників різних класів оксидних сполук. Однак, на відміну від тонкоблочних ($n = 2, 4$) представників гомологічного ряду сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ із ШПС, дані про можливість і умови ізоморфного заміщення атомів як в А-, так і в В-позиціях цих сполук з $n \geq 5$ у літературі практично відсутні.

Мета й об'єкти дослідження. Мета даної роботи – дослідження можливості й умов ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ за типом $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Ln}' = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$).

Полікристалічні зразки $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ синтезували шляхом термообробки (1670 К, 2 год) сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Як вихідні використовували водні розчини солей $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Sm, Gd, Dy, Yb}$), NdCl_3 марок "хч", TiCl_4 – "ч". Осадження проводили у водному буферному розчині $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ з $\text{pH} \approx 9$. Рентгенографічні дослідження виконані на приладі ДРОН-3 (Cu K α випромінювання з Ni фільтром).

Результати та їх обговорення. Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків показав, що в досліджуваних системах $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ утворюються два типи фазових областей: область фаз із ШПС та неодноразна область, яка, в основному, складається з фаз із ШПС та фаз зі структурою типу пірохлору.

Рентгенограми фаз $\text{SrLa}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln}' = \text{Sm, Gd, Dy, Yb}$) із ШПС виявилися близькими до рентгенограм ромбічного $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та індексуються як у ромбічній

установці (можливі просторові групи: центросиметрична $\text{Pmnn} = D_{2h}^{12}$, або полярна $\text{P2nn} = C_{2v}^{10}$), так і у взаємозв'язаній з нею ($a_m = 2a_p$, $b_m = b_p/\sin\gamma$, $c_m = c_p$) моноклінній установці (пр. гр. $\text{P2}_1/b$). ШПС як фаз $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Ln}' = \text{Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$), так і вихідних індивідуальних сполук $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і $\text{SrNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ належать до моноклінної сингонії, а систематика їхніх погасань (наявність відбиттів з індексами типів hkl , $0kl$, $h0l$ – будь-якими, $hk0$, $0k0$ із $k = 2n$, $00l$ із $l = 2n$) указують на належність їхньої кристалічної структури до центросиметричної моноклінної просторової групи $\text{P2}_1/b$.

Ураховуючи взаємозв'язаність обох (ромбічної та моноклінної) кристалографічних установок п'ятишарових сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, аналіз залежностей $V_{\text{ел. ком.}} = f(x)$ у системах $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ здійснений з використанням єдиної моноклінної (пр. гр. $\text{P2}_1/b$) установки всіх зразків. Величини меж ізовалентного заміщення для фаз $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з ШПС, що визначені за результатами рентгенофазового аналізу та уточнені із залежностей $V_{\text{ел. ком.}} = f(x)$, а також мінімальні значення співвідношення $\bar{R}_{A_{\text{xx}}}/R_{T_{\text{xx}}}$ указаних фаз наведено в табл. 1.

Характер залежностей періодів елементарних комірок фаз $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з п'ятишаровою ШПС від складу відповідає закону Вегарда (рис. 1), тому їх слід розглядати як ряди твердих розчинів, що неперервні в системах $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Ln}' = \text{Pr, Nd}$) та обмежені в системах $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Ln}' = \text{Sm, Gd, Dy, Yb}$). Максимальний ступінь заміщення атомів Ln у твердих розчинах $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ із ШПС визначається співвідношенням іонних радіусів атомів А-позиції та Ti $\bar{R}_{A_{\text{xx}}}/R_{T_{\text{xx}}}$. Він зменшується зі зростанням порядкового номера Ln і обернено пропорційний різниці у величинах кристалічних іонних радіусів Ln (La, Pr, Nd) і Ln' ($\text{Sm} - \text{Yb}$) (табл. 1).

Мінімальні значення співвідношень $\bar{R}_{A_{\text{xx}}}/R_{T_{\text{xx}}}$ для фаз $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з ШПС не залежать від типу атомів Ln' і близькі для Ln = La, Pr (2,01(1) та 1,99(1) відповідно), а для фаз $\text{SrNd}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ значення співвідношень $\bar{R}_{A_{\text{xx}}}/R_{T_{\text{xx}}}$ становлять 1,95(1) (табл. 1). Необхідно відзначити, що наявність двох різних мінімальних значень $\bar{R}_{A_{\text{xx}}}/R_{T_{\text{xx}}}$ (одне для Ln = La, Pr, інше для Ln = Nd), які не перекриваються одне одним, зафіксовано раніше також і для чотиришарових фаз $\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ [5] (табл. 1).

Таблиця 1. Величини меж ізоморфного заміщення і мінімальні значення $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$ для фаз $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ і $Ln_{4-x}Ln^I_xTi_4O_{14}$ з ШПС

Ln	Ln ^I	SrLn _{4-x} Ln ^I _x Ti ₅ O ₁₇			Ln _{4-x} Ln ^I _x Ti ₄ O ₁₄ [5]	
		X	Інтервал значень $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$	Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$	X	Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$
La	–	X = 0	2,05	2,05	X = 0	2,03
	Pr	0 ≤ X ≤ 4	2,01 ≤ $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$ ≤ 2,05	–	0 ≤ X ≤ 4	–
	Nd	0 ≤ X ≤ 4	1,95 ≤ $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$ ≤ 2,05	–	0 ≤ X ≤ 4	–
	Sm	0 ≤ X ≤ 1,6	2,00 ≤ $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$ ≤ 2,05	2,01(1)	0 ≤ X ≤ 2,8	1,92(1)
	Eu	–	–		0 ≤ X ≤ 2,4	
	Gd	0 ≤ X ≤ 0,9	2,01 ≤ $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$ ≤ 2,05		0 ≤ X ≤ 2,0	
	Dy	0 ≤ X ≤ 0,8	2,01 ≤ $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$ ≤ 2,05		–	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0,55	2,01 ≤ $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$ ≤ 2,05		–	
	Lu	–	–		0 ≤ X ≤ 1,2	
Pr	–	X = 0	2,01	2,01	X = 0	1,97
	Nd	0 ≤ X ≤ 4	1,95 ≤ $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$ ≤ 2,01	–	0 ≤ X ≤ 4	–
	Sm	0 ≤ X ≤ 0,95	1,98 ≤ $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$ ≤ 2,01	1,99(1)	0 ≤ X ≤ 2,4	1,92(1)
	Eu	–	–		0 ≤ X ≤ 2,0	
	Gd	0 ≤ X ≤ 0,55	1,99 ≤ $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$ ≤ 2,01		0 ≤ X ≤ 1,4	
	Dy	0 ≤ X ≤ 0,45	1,99 ≤ $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$ ≤ 2,01		0 ≤ X ≤ 1,2	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0,3	1,99 ≤ $\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}}$ ≤ 2,01		–	
	Lu	–	–		0 ≤ X ≤ 0,6	
Nd	–	X = 0	1,95	1,95	X = 0	1,905
	Sm	0 ≤ X ≤ 0,45	$\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}} = 1,95$	1,95(1)	0 ≤ X ≤ 2,2	1,880(5)
	Gd	0 ≤ X ≤ 0,3	$\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}} = 1,95$		–	
	Tb	–	–		0 ≤ X ≤ 1,2	
	Dy	0 ≤ X ≤ 0,25	$\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}} = 1,94$		–	
	Yb	0 ≤ X < 0,25	$\bar{R}_{A_{XV}}/R_{Ti_{IV}} = 1,94$		0 ≤ X ≤ 0,6	

Примітка: у роботі використано систему кристалічних іонних радіусів [12].

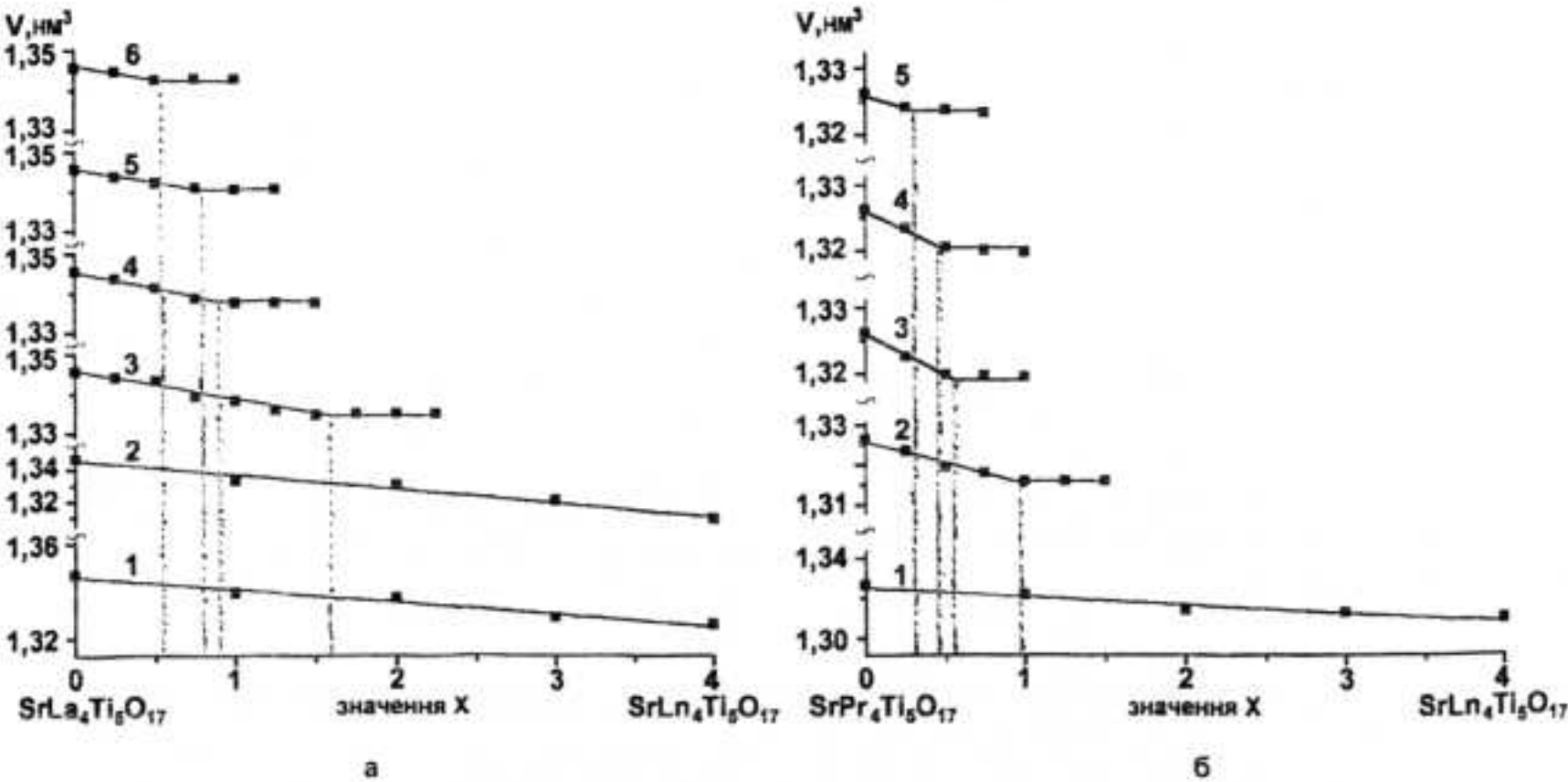


Рис. 1. Залежності об'ємів елементарних моноклінних комірок $SrLa_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ (1 – $Ln^I = Pr$; 2 – $Ln^I = Nd$; 3 – $Ln^I = Sm$; 4 – $Ln^I = Gd$; 5 – $Ln^I = Dy$; 6 – $Ln^I = Yb$) (а) і $SrPr_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ (1 – $Ln^I = Nd$; 2 – $Ln^I = Sm$; 3 – $Ln^I = Gd$; 4 – $Ln^I = Dy$; 5 – $Ln^I = Yb$) (б) від складу (значення x)

Аналіз одержаних даних про умови існування ШПС фаз $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ дозволяє зробити висновок, що крайнім членом ряду індивідуальних п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ є $\text{SrNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з $\bar{R}_{\text{Aox}}/\bar{R}_{\text{Ti}} = 1,95$, оскільки для $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$)

величина співвідношення $\bar{R}_{\text{Aox}}/\bar{R}_{\text{Ti}}$ не перевищує значення 1,92 і є меншою мінімально можливою для фаз $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з ШПС (1,95(1) (табл. 1)). Підтвердженням цього висновку є, також, негативні спроби різних авторів [8] синтезувати $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$) з ШПС.

Слід також відмітити, досить значне зменшення меж ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС при переході від $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ до $\text{SrNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (табл. 1) та відсутність повного ізоморфізму для твердих розчинів $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ при величинах $\Delta R (\text{Ln} - \text{Ln}') \ll 15\%$ і близьких інших характеристиках (природа хімічного зв'язку, потенціал іонізації, поляризаційні властивості) атомів Ln і Ln' . У той же час, для РЗЕ-вмісних сполук типу LnBO_3 з близькою до ШПС структурою типу перовскіту характерно утворення неперервних рядів твердих розчинів за будь-яких комбінацій атомів РЗЕ [6]. Така відмінність характеру ізоморфізму зумовлена, очевидно, впливом структурного фактору у випадку більш складної (у порівнянні зі структурою типу перовскіту) ШПС фаз типу $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Зокрема, можна досить таки обґрунтовано припустити, що в перовскітоподібних блоках $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ має місце нестатистичний розподіл атомів Ln і Ln' .

Одним із факторів, на підставі яких можна судити про стабільність структури, є величина її ізоморфної ємності. Як встановлено в [5], серед сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ найстабільнішу ШПС (з максимальною ізоморфною ємністю) мають сполуки типу $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$ у яких два з чотирьох шарів октаедрів BO_6 є внутрішніми. Значно менша стабільність у дво- і тришаровій ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ зумовлена, очевидно, відсутністю внутрішніх, власне "перовскітних", шарів октаедрів BO_6 при $n = 2$ та значною напруженістю єдиного внутрішнього шару октаедрів BO_6 у тришаровій ШПС сполук типу $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_{11}$ [5]. Зіставлення одержаних у даній роботі даних про межі ізовалентного заміщення атомів РЗЕ у п'ятишаровій ШПС сполук $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ за типом $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) з аналогічними даними для чотиришарової ШПС сполук $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (табл. 1) засвідчило значно меншу ізоморфну ємність п'ятишарової ШПС $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і підтвердило встановлений у роботі [5] факт нелінійного характеру залежності стабільності (ізоморфної ємності) ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ від товщини їхніх перовскітоподібних блоків. Можливими причинами зменшення

ізоморфної ємності ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ при $n > 4$ є кінетичні труднощі утворення довгоперіодної ($b \geq 3,1$ нм) високопорядкованої ШПС і зменшення "надлишку" іонів O^{2-} у перовскітоподібних блоках цих сполук і, відповідно, наближення їхнього складу та будови їхніх ШПС до дуже термодинамічно стабільного перовскіту ABO_3 .

Висновки. У даній роботі визначено умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС сполук $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ за типом $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$). Установлено природу синтезованих фаз і показано, що розміри областей існування твердих розчинів $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з ШПС зменшуються в ряду $\text{La} - \text{Pr} - \text{Nd}$, не залежать від типу атомів Ln' і визначаються лише геометричним фактором (співвідношенням іонних радіусів атомів А-позиції і Ti $\bar{R}_{\text{Aox}}/\bar{R}_{\text{Ti}}$). Необхідними критеріями реалізації фаз типу $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з ШПС є нерівності: $1,99(1) \leq \bar{R}_{\text{Aox}}/\bar{R}_{\text{Ti}} \leq 2,05$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) і $\bar{R}_{\text{Aox}}/\bar{R}_{\text{Ti}} = 1,95(1)$ для $\text{SrNd}_{4-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Аналіз одержаних результатів свідчить про зменшення ізоморфної ємності (і відповідно стабільності) п'ятишарової ШПС $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ у порівнянні з чотиришаровою ШПС сполук $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$.

1. Герман М., Ковба Л.М., Штурм К. Рентгенографическое исследование фаз со слоистой перовскитоподобной структурой // Ж. неорганич. хим. – 1984. – Т. 29, № 9. – С. 2201–2205.
2. Голубицкий В.М., Придесский В.В., Гринченко О.И. та ін. Сполуки з шаровою перовскітоподібною структурою в системі $\text{PbTiO}_3 - \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // Док. АН УРСР. Сер. В. – 1988. – № 7. – С. 37–40.
3. Исупов В.А., Смирнова Е.П., Исупова Е.Н. и др. Исследование физических свойств слоистых сегнетоэлектриков типа $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ // Физ. тв. тела. – 1977. – Т. 19, № 3. – С. 933–935.
4. Сыч А.М., Максимова Р.В., Дидух И.Р., Титов Ю.А. Оксидные фазы $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ со слоистой перовскитоподобной структурой // Ж. неорганич. хим. – 1988. – Т. 33, № 7. – С. 1819–1823.
5. Титов Ю.О. Синтез, будова і властивості шаруватих перовскітоподібних сполук та фаз типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$: Дис. ... д-ра хім. наук. – К., 2003.
6. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. – М., 1972.
7. Jesus Canales-Vazquez, John T.S. Irvine, Wuzong Zhou. Synthesis and characterization of $n = 5, 6$ members of the $\text{La}_4\text{Sr}_{4-n}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ series with layered structure based upon perovskite // J. of Sol. St. Chem. – 2004. – Vol. 177. – P. 2039–2043.
8. Lichtenberg F., Hermberger A., Wiedenmann K., Mannhart J. Synthesis of perovskite-related layered $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2} = \text{ABO}_3$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties // Progress in Sol. St. Chem. – 2001. – Vol. 29, № 1. – P. 1–70.
9. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. Etude cristallographique des termes $n = 4, 5, 6$ des series $(\text{La}, \text{Ca})_n\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $(\text{Nd}, \text{Ca})_n\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ et $\text{Ca}_n(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{O}_{17}$ // J. Sol. St. Chem. – 1979. – Vol. 28, № 2. – P. 137–147.
10. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. Mode de formation et stabilité des phases $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ mises en évidence dans les systemes $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{CaTiO}_3$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{CaTiO}_3$ et $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 - \text{CaTiO}_3$ // Mat. Res. Bull. – 1977. – Vol. 12, № 9. – P. 915–922.
11. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. et al. Phases multiples dans les systemes $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 - \text{NaNbO}_3$ et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{CaTiO}_3$: les series homologues de formule $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ // J. Sol. St. Chem. – 1974. – Vol. 11, № 4. – P. 272–284.
12. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. – 1976. – A32, № 5. – P. 751–757.

Надійшла до редакції 01.09.05

УДК 546.641'41'817'562

С. Неділько, д-р хім. наук, Ю. Галаган, канд. хім. наук,

О. Зенькович, канд. хім. наук, Т. Войтенко, мол. наук. співроб. О. Головченко, асп.

СТАТИСТИЧНИЙ АНАЛІЗ ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕМПЕРАТУРИ ПЕРЕХОДУ В НАДПРОВІДНИЙ СТАН ВІД ХІМІЧНОГО СКЛАДУ СИСТЕМИ $(\text{Pb}_{1-y}\text{M}_y)\text{Sr}_2(\text{R}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{7-5}$

Проведено статистичний аналіз з виявлення залежності температури переходу в надпровідний стан від двох незалежних параметрів (іонні радіуси катіонів r_1 і r_3 у кристалографічних позиціях 1d і 1a) для зразків структурного типу Pb-1212, що відповідають хімічній формулі $(\text{Pb}_{1-y}\text{M}_y)\text{Sr}_2(\text{R}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{7-5}$. Проведено перевірку теоретичної моделі на основі власних експериментальних даних. Показано, що теоретична модель досить добре описує практичні результати.

The influence of two independent parameters (ionic radiuses r_1 and r_3 in crystallographic positions 1d and 1a) on superconducting transition temperature for superconductive Pb-1212 compounds $(\text{Pb}_{1-y}\text{M}_y)\text{Sr}_2(\text{R}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{7-5}$ has been carried out by statistical analyses. The theoretical model has been tested on own experimental results. It was shown good conformity of theoretical and experimental results.

Вступ. Проблеми цілеспрямованого пошуку нових матеріалів мають вирішальне значення для розвитку сучасної техніки. Успішне розв'язання цих проблем можливо лише у випадку направлено пошуку встановлення зв'язку склад – структура – властивість.

Вважається, що шаруваті купрати Pb-1212 можуть бути використані в майбутньому як альтернативні Y-123 купратам і стати більш перспективними для використання їх у приладах.